

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-330946

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C08J 11/12

B29B 17/02

// B29K105:26

(21)Application number : 06-125058

(71)Applicant : NEC CORP

TAKUMA CO LTD

(22)Date of filing : 07.06.1994

(72)Inventor : ICHI MASATOSHI

AYUKAWA DAISUKE

(54) METHOD FOR RECOVERING INORGANIC FILLER FROM RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To recover a high-purity inorganic filler from a thermoset resin composition while avoiding the violent generation of a decomposition gas by completely burning the resin component under specific conditions.

CONSTITUTION: A thermoset resin (e.g. a cresol-novolak epoxy resin) composition containing an inorganic filler (e.g. silica) is heated from a temp. lower than the decomposition temp. (a) of the resin component of the composition to a temp. not lower than the temp. (a) preferably at a rate below 200° C/min to pyrolyze the resin component. This method preferably comprises the step of keeping the temp. of the composition constant during or at the end of the heating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2577532

[Date of registration] 07.11.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-330946

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 11/12				
B 2 9 B 17/02		9350-4F		
// B 2 9 K 105:26				

審査請求 有 請求項の数 4 OL (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平6-125058	(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日	平成6年(1994)6月7日	(71)出願人	000133032 株式会社タクマ 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目3番23号
		(72)発明者	位地 正年 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72)発明者	鮎川 大祐 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目3番23号 株式会社タクマ内
		(74)代理人	弁理士 岩佐 義幸

(54)【発明の名称】 樹脂組成物からの無機充填材の回収方法

(57)【要約】

【構成】 無機充填材を含有する熱硬化性樹脂組成物を、樹脂成分の分解温度より低い温度から樹脂成分の分解温度以上の温度まで昇温することにより、または無機充填材と難燃剤を含有する熱硬化性樹脂組成物を、難燃剤の分解温度以下の温度から樹脂成分の分解温度以上まで昇温することにより、樹脂成分を熱分解し、無機充填材を回収する。

【効果】 回収した無機充填材に残留する樹脂成分の分解物である炭素成分を大幅に低減でき、高純度な無機充填材が得られ、有効に再利用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機充填材を含有する熱硬化性樹脂組成物を、前記樹脂組成物中の樹脂成分の分解温度より低い温度から前記樹脂成分の分解温度以上の温度まで昇温する工程によって、または前記昇温工程の後に最終温度を保持する工程によって、前記樹脂成分を熱分解することを特徴とする樹脂組成物からの無機充填材の回収方法。

【請求項2】無機充填材と難燃剤を含有する熱硬化性樹脂組成物を、前記難燃剤の分解温度以下の温度から前記樹脂組成物中の樹脂成分の分解温度以上の温度まで昇温する工程によって、または前記昇温工程の後に最終温度を保持する工程によって、前記樹脂成分を熱分解することを特徴とする樹脂組成物からの無機充填材の回収方法。

【請求項3】前記昇温工程の途中において、加熱温度を一定に保持する工程を含むことを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物からの無機充填材の回収方法。

【請求項4】前記昇温工程時の昇温速度が、0℃/分を越える速度から200℃/分未満の速度の範囲であることを特徴とする請求項1、2または3記載の樹脂組成物からの無機充填材の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無機充填材を含む熱硬化性樹脂組成物、または難燃剤と無機充填材とを含有する熱硬化性樹脂組成物から、無機充填材を回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】建材用、構造材用、電子機器用などの様々な産業分野で、優れた耐熱性や強度特性から熱硬化性樹脂組成物が広く使用されている。これらの多くには、強度特性の向上化や増量効果などのために各種の無機充填材が、また難燃性を向上させるために臭素や塩素などのハロゲンを含む有機化合物を主体とする難燃剤が含有されている。

【0003】しかし、これらの樹脂組成物によってできた製品や、製品の製造工程で副生する廃棄物は硬化しているため、熱可塑性樹脂のように再利用することが難しく、これら廃棄物の再資源化が現在大きな課題となっている。

【0004】これらの再資源化方法としては、粉碎して各用途に再利用しようとする方法があるが、有効に使用できる用途が限られているので、汎用的な再利用方法とはなりにくい。

【0005】これに対して、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分を熱分解し、無機充填材を回収して再利用する方法は、無機充填材が純度良く回収できれば、元の原料と同様に再利用できるので、有効な再資源化方法である。特開平5-139715号公報には、シリカを含有する樹脂成形材廃棄物を粉碎し、シリカ結晶の転移温度以下

において焼成し、シリカを回収する方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の樹脂成分を熱分解し無機充填材を回収する方法では、無機充填材の転移温度以下ではあるが、樹脂成分や難燃剤の分解温度以上の温度に保持された焼成室内に熱硬化性樹脂組成物を入れ、その温度において樹脂の熱分解を開始するため、樹脂や難燃剤の急激な分解とそれに伴う急激な分解ガスの発生により不完全燃焼が起こりやすくなり、回収した無機充填材中に樹脂の分解物の炭素分が残留し、無機充填材を高純度で回収することができず、利用価値が低減するという問題があった。

【0007】よって、無機充填材を含む熱硬化性樹脂組成物、または無機充填材と難燃剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物を熱分解して、無機充填材を高純度で回収する方法を確立することは大きな課題であった。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述した問題点を解決するため、本発明の第1の発明は、無機充填材を含有する熱硬化性樹脂組成物を、前記樹脂組成物中の樹脂成分の分解温度よりも低い温度から樹脂成分の分解温度以上の温度まで昇温する工程によって、または前記昇温工程の後に最終温度を保持する工程によって、前記樹脂組成物中の樹脂成分を熱分解することを特徴とする樹脂組成物からの無機充填材の回収方法である。

【0009】第2の発明は、無機充填材と難燃剤を含有する熱硬化性樹脂組成物を、前記難燃剤の分解温度以下の温度から前記樹脂組成物中の樹脂成分の分解温度以上の温度まで昇温する工程によって、または前記昇温工程の後に最終温度を保持する工程によって、前記樹脂成分を熱分解することを特徴とする樹脂組成物からの無機充填材の回収方法である。

【0010】第3の発明は、前記昇温工程の途中において、加熱温度を一定に保持する工程を含むことを特徴とする第1の発明または第2の発明に記載の樹脂組成物からの無機充填材の回収方法である。

【0011】第4の発明は、前記昇温工程時の昇温速度が、0℃/分を越える速度から200℃/分未満の速度の範囲であることを特徴とする第1の発明または第2の発明または第3の発明に記載の樹脂組成物からの無機充填材の回収方法である。

【0012】本発明で示す熱硬化性樹脂成分の分解温度とは、熱硬化性樹脂を硬化剤や触媒で硬化または半硬化させたものを空气中で20℃/分で昇温した際に、その重量減少が50重量%になる温度をさす。また、難燃剤の分解温度についても同様に、難燃剤を空气中で20℃/分で昇温した際に、その重量減少が50重量%になる温度をさす。

【0013】また、前記の樹脂成分の分解温度より低い

3

温度とは、好ましくは樹脂成分の分解温度より50℃以上、さらに好ましくは100℃以上低い温度である。樹脂成分の分解温度より50℃以上低くない温度から昇温すると、さらに低い温度から昇温する場合に比べ、無機充填材の高純度回収の効果が小さくなる。難燃剤の分解温度以下の温度とは、難燃剤の分解温度またはこれより低い温度である限り特に制限はないが、少なくとも室温以上であることが生産性上好ましい。

【0014】また、昇温後の最終的な温度は、樹脂成分の分解温度以上であることが必要であり、この温度が高いほど回収する無機充填材の高純度化には好ましい。ただし樹脂組成物中の無機充填材の結晶形態を変化させずに回収したい場合は、最終温度を無機充填材の結晶転移温度より低く設定する必要がある。

【0015】昇温速度は、0℃/分を越え200℃/分未満の範囲であることが好ましく、この範囲の速度で昇温する場合にはより高純度な無機充填材を回収することができる。またこの範囲内の速度であれば、段階的に昇温速度を変化させることが可能であり、さらに昇温途中で加熱温度を一定に保つことも可能である。特に難燃剤を含有する場合、難燃剤の分解温度付近では昇温速度を遅くした方が効果的である。

【0016】昇温後の最終温度での加熱時間、および昇温工程の途中において加熱温度を一定に保持する時間に、特に制限はないが、昇温後の最終温度での加熱時間は長いほど、無機充填材の高純度化に有効な傾向がある。しかし、昇温後の最終温度での加熱時間、および昇温工程の途中において加熱温度を一定に保持する時間が、あまり長すぎると生産効率が低下する。

【0017】樹脂組成物を加熱する雰囲気としては、空気または酸素を含む不活性ガスなど基本的に酸素を含有する雰囲気が適する。さらにこれらの酸素を含む雰囲気を一時的に酸素を含まない不活性ガスに置き換えて、再び酸素を含有する雰囲気に戻す方法もよい。

【0018】また加熱する手段としては、上記昇温条件を実施できるものである限り特に制限はなく、例えば昇温速度をコントロールできる各種電気炉やバーナー付き加熱炉が挙げられる。

【0019】本発明で対象とする樹脂組成物とは、電子機器用、建材用、構造物用などとして、これらの一般的な製品に使用されているもの、またはこれらの製造工程での副生物である。無機充填材を含有する熱硬化性樹脂組成物とは、未硬化の熱硬化性樹脂成分と無機充填材および必要に応じて加えられる他の添加剤を混合したものを硬化または半硬化させたものをさし、無機充填材と難燃剤を含有する熱硬化性樹脂組成物も同様に、無機充填材と、難燃剤と、未硬化の熱硬化性樹脂、および必要に応じて加えられる各種添加剤を混合したものを硬化または半硬化させたものである。

4

【0020】熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【0021】無機充填材としては、例えばシリカ粉、アルミナ粉、炭酸カルシウム粉、ガラス繊維などが挙げられ、無機充填材は樹脂成分と積層されていてもよい。

【0022】難燃剤とは、ハロゲンを含む有機化合物を主体とする難燃剤を主とし、例えば臭素または塩素を含む有機化合物またはこれらの混合物のことである。臭素系有機化合物としては、例えば臭素化フェノールノボラック樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルオキサイド、ヘキサブロモベンゼンなどが挙げられる。塩素系有機化合物としては、塩素化パラフィン、パークロロベンタシクロデカン、ヘキサクロロエタン、塩素化ビフェニル、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。さらに酸化アンチモン、酸化スズ及び他の酸化物などの難燃剤や、有機リン化合物などの他の難燃剤と併用して用いてもよい。

【0023】さらに必要に応じて加えられる添加剤としては、硬化剤、硬化促進剤、低応力化剤、離型剤、可塑剤、着色剤、無機充填材の表面処理剤などが挙げられる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。まず、第1の発明の実施例を示す。

【0025】(実施例1)表1に記載の構成成分からなる組成物を100℃の加熱ロール上で3分間混練し、これを冷却し粉碎した後、トランスファー成形機で175℃で5分間成形して硬化体を得た。これを無機充填材を含有する樹脂組成物Aとする。これを粉碎機で10mm以下に粉碎し、この粉碎物5gを管状炉内の内径50mmの石英管中に設置し、空気を2リットル/分で挿入しながら、樹脂成分の分解温度より低い温度から樹脂成分の分解温度より高い温度まで、表2に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。昇温、加熱終了後に残渣を取り出し、無機充填材を回収した。残渣中の残留炭素分を炭素分析計(川鉄アドバンテック製CA20MS)で測定した。回収した無機充填材中の残留炭素量の結果を表2に示す。

【0026】尚、本実施例で使用した樹脂成分の分解温度は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(重量比19.6)とフェノールノボラック樹脂(重量比7.8)の樹脂と、2-ヘプタデシルイミダゾール(重量比0.3)の触媒からなる組成物を、実施例1に示す硬化方法で硬化させたものの分解温度であり、590℃である。

【0027】

【表1】

樹脂組成物Aの構成成分	(重量%)
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	19.8
フェノールノボラック樹脂	7.8
2-ヘプタデシルイミダゾール (触媒)	0.3
カルナバワックス (離型剤)	0.3
熔融シリカ粉 (平均20 μ m)	72.0

【0028】

* * 【表2】

実施例	昇温、加熱条件(順:①→②→③→④)	回収した無機充填材中の 残留炭素 (mg/kg)
1	①室温～400℃、5℃/分で昇温 ②400℃～1000℃、20℃/分で昇温 ③1000℃で60分間保持	63
2	①200℃～500℃、8℃/分で昇温 ②500℃で10分間保持 ③500℃～800℃、30℃/分で昇温 ④800℃で30分間保持	78
3	①室温～600℃、10℃/分で昇温 ②600℃～800℃、40℃/分で昇温 ③800℃～1100℃、170℃/分で昇温 ④1100℃で15分間保持	89
4	①100℃～400℃、20℃/分で昇温 ②400℃で5分間保持 ③400℃～1000℃、80℃/分で昇温 ④1000℃で60分間保持	66
5	①室温～500℃、8℃/分で昇温 ②500℃～700℃、10℃/分で昇温 ③700℃～1000℃、120℃/分で昇温 ④1000℃で30分間保持	85
6	①100℃～400℃、10℃/分で昇温 ②400℃で10分間保持 ③400℃～800℃、80℃/分で昇温 ④800℃で120分間保持	91
7	①50℃～400℃、5℃/分で昇温 ②400℃～600℃、10℃/分で昇温 ③600℃～700℃、150℃/分で昇温 ④700℃で30分間保持	103
8	①室温～700℃、30℃/分で昇温 ②700℃で60分間保持	108

【0029】(実施例2) 樹脂組成物Aの10mm以下の粉砕物10gをマッフル炉内に設置して、空气中(自然対流)で、樹脂成分の分解温度より低い温度から樹脂成分の分解温度より高い温度まで、表2に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後、残渣を取り出し、回収した無機充填材中の残留炭素量を実施例1と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

【0030】(実施例3) 表3の構成成分からなる組成物を回分式混合機で脱気しながら混合した後、離型処理した金型中に注入して、100℃で1時間加熱し、さら

に型から取り出して、120℃で3時間加熱して硬化させた。得られた硬化体を無機充填材を含む樹脂組成物Bとする。これを粉砕機で20mm以下になるように粉砕し、この粉砕物10gを実施例1に示した電気炉で、空気を2リットル/分で挿入しながら、樹脂成分の分解温度より低い温度から樹脂成分の分解温度より高い温度まで、表2に示す昇温、加熱条件で加熱し、他の実施例と同様に残渣中の残留炭素量を測定した。結果を表2に示す。

【0031】使用した樹脂成分の分解温度は、表3に示

す樹脂と硬化剤からなる組成物（無機充填材を含まない）を、本実施例に示す硬化方法で硬化させたものの分解温度であり、540℃である。

* [0032]

[表3]

*

樹脂組成物Bの成分	(重量%)
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	28.4
無水フタル酸（硬化剤）	13.2
ベンジルアミン（硬化剤）	0.4
結晶質シリカ	60.0

【0033】（実施例4）樹脂組成物Bの20mm以下の粉砕物10gを実施例1に示した電気炉に設置し、空気量6リットル/分で、樹脂成分の分解温度より低い温度から樹脂成分の分解温度より高い温度まで、表2に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後残渣を取り出し、回収した無機充填材中の残留炭素量を実施例1と同様な方法で測定した。結果を表2に示す。

【0034】（実施例5）表4の構成成分からなる組成物を回分式混合機で脱気しながら混合した後、FRP（強化プラスチック）製の型に注入し、室温で24時間放置した後、60℃で3時間加熱し、硬化させた。得られた硬化体を無機充填材を含有する樹脂組成物Cとする。尚、使用した不飽和ポリエステル樹脂は表5に記載の構成成分からなり、無水マレイン酸、無水フタル酸、プロピオングリコール、ハイドロキノンからなる配合物※

※を不活性ガス中で重合し、これにスチレンモノマーを加え混合したものである。

【0035】樹脂組成物Cを粉砕機で15mm以下まで粉砕し、この粉砕物10gを実施例1の電気炉で、空気を3リットル/分で挿入しながら、樹脂成分の分解温度より低い温度から樹脂成分の分解温度より高い温度まで、表2に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後残渣を取り出し、回収した無機充填材中の残留炭素分を実施例1と同様な方法で測定した。結果を表2に示す。

【0036】本実施例で使用した樹脂成分の分解温度は、表4に示す樹脂、硬化剤、触媒からなる組成物（無機充填材を含まない）を、本実施例に示す硬化方法で硬化させたものの分解温度であり、490℃である。

[0037]

[表4]

樹脂組成物Cの構成成分	(重量%)
不飽和ポリエステル樹脂	84.6
メチルエチルケトンパーオキシド （硬化剤）	0.3
ナフテン酸コバルト（触媒） （コバルト含有量6重量%）	0.1
アルミナ（平均50μm）	65.0

[0038]

[表5]

40

不飽和ポリエステル樹脂の構成成分	(重量%)
無水マレイン酸	24.5
無水フタル酸	10.405
プロピオングリコール	35.0
ハイドロキノン	0.005
スチレンモノマー	30.0

50 【0039】（実施例6）樹脂組成物Cを粉砕機で15

mm以下まで粉碎し、この粉碎物30gをマッフル炉に設置して、空气中（自然対流）で、樹脂成分の分解温度より低い温度から樹脂成分の分解温度より高い温度まで、表2に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後残渣を取り出し、回収した無機充填材中の残留炭素分を実施例1と同様な方法で測定した。結果を表2に示す。

【0040】（実施例7）表6の構成成分からなる組成物を回分式混合機で混合し、160℃の加熱プレスで5分間成形して硬化体を得た。得られた硬化体を無機充填材を含有する樹脂組成物Dとする。これを粉碎機で20mm以下まで粉碎し、この粉碎物5gを実施例1の炉*

*で、空気を2リットル/分で挿入しながら、樹脂成分の分解温度より低い温度から樹脂成分の分解温度より高い温度まで、表2に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後、残渣を取り出し、回収した無機充填材中の残留炭素分を実施例1と同様な方法で測定した。結果を表2に示す。

【0041】本実施例で使用した樹脂成分の分解温度は、表6に示す樹脂、触媒からなる組成物（無機充填材を含まない）を、本実施例に示す硬化方法で硬化させたものの分解温度であり、500℃である。

【0042】

【表6】

樹脂組成物Dの構成成分	(重量%)
フェノール樹脂	60
ヘキサメチレンテトラミン（触媒）	15
ステアリン酸（離型剤）	1
ガラス繊維（直径7μm、長さ8mm）	34

【0043】（実施例8）樹脂組成物Dを粉碎機で20mm以下まで粉碎し、この粉碎物15gを実施例1の炉に設置して、空気量6リットル/分で、樹脂成分の分解温度より低い温度から樹脂成分の分解温度より高い温度まで、表2に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後、残渣を取り出し、実施例1と同様な方法で残留炭素分を測定した。結果を表2に示す。

【0044】次に、比較例を示す。比較例は、実施例に示した樹脂組成物の種類と量、炉の条件、空気量、残渣の分析方法は変えずに、昇温開始温度、昇温最終温度、または昇温速度など加熱条件のみを、本発明の加熱条件範囲外である表7に示す条件に変えた場合である。

【0045】（比較例1）実施例1に示すサンプルの種類と量、炉の条件、空気量、及び残渣の分析方法で、昇温、加熱条件のみを表7に示す条件（加熱開始温度が、樹脂の分解温度以上の高温）にした場合に、得られた残※

※渣中の残留炭素量を表7に示す。

【0046】（比較例2）実施例3に示す条件のうち、昇温、加熱条件のみを表7に示す条件（昇温速度が大）にした場合に、得られた残渣中の残留炭素量を表7に示す。

【0047】（比較例3）実施例5に示す条件のうち、昇温、加熱条件のみを表7に示す条件（昇温速度が大）にした場合に、得られた残渣中の残留炭素量を表7に示す。

【0048】（比較例4）実施例7に示す条件のうち、昇温、加熱条件のみを表7に示す条件（昇温速度が大）にした場合に、得られた残渣中の残留炭素量を表7に示す。

【0049】

【表7】

比較例	昇温、加熱条件(順:①→②)	回収した無機充填材中の 残留炭素 (mg/kg)
1	①1000℃で150分間保持	182
2	①室温～1100℃、300℃/分で昇温 ②1100℃で90分間保持	181
3	①100℃～1000℃、210℃/分で昇温 ②1000℃で30分間保持	148
4	①700℃で200分間保持	181

【0050】その結果、本発明によるいずれの実施例の場合も、比較例よりも、熱硬化性樹脂組成物から回収した無機充填材に残留する樹脂成分の分解物である炭素成

分を大幅に低減することができ、高純度な無機充填材を回収することができた。

【0051】次に、難燃剤と無機充填材を含有する熱硬

化性樹脂組成物から、無機充填材を回収する第2の発明の実施例を示す。

【0052】（実施例9）表8に記載の構成成分からなる組成物を100℃の加熱ロール上で3分間混練し、これを冷却して粉碎した後、トランスファー成形機で175℃で5分間成形して硬化体を得た。得られた硬化体を難燃剤と無機充填材とを含有する熱硬化性樹脂組成物Eとする。これを粉碎機で10mm以下に粉碎して、この粉砕物5gを管状炉内の内径50mmの石英管中に設置し、空気を2リットル/分で挿入しながら、難燃剤の分

*示す。

【0053】尚、本実施例で使用した樹脂成分の分解温度は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（重量比13.3）と、フェノールノボラック樹脂（重量比7.9）と、難燃剤である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂から臭素を除いたビスフェノールA型エポキシ樹脂（重量比1.0）と、触媒のジアザビスクロウンデセン（重量比0.2）からなる組成物を、本実施例に示す硬化方法で硬化させたものの分解温度であり、600℃である。

【0054】また、難燃剤臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の分解温度は、330℃である。

【0055】

【表8】

樹脂組成物Eの構成成分	(重量%)
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	13.3
フェノールノボラック樹脂	7.9
臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (臭素含量50重量%)	2.0
ジアザビスクロウンデセン (触媒)	0.2
三酸化アンチモン (難燃助剤)	3.0
グリシドキプロビルトリメトキシシラン (充填材の表面処理剤)	0.6
カルナバワックス (離型剤)	0.7
カーボンブラック (着色剤)	0.8
シリコーン (低応力化剤)	2.0
熔融シリカ粉 (平均20μm)	70.0

【0056】

【表9】

実施例	昇温、加熱条件(順:①→②→③→④…)	回収した無機充填材中の 残留炭素 (mg/kg)
9	①室温～400℃, 5℃/分で昇温 ②400℃～1000℃, 80℃/分で昇温 ③1000℃で60分間保持	88
10	①200℃～500℃, 8℃/分で昇温 ②500℃で10分間保持 ③500℃～800℃, 80℃/分で昇温 ④900℃で30分間保持	109
11	①室温～300℃, 5℃/分で昇温 ②300℃で5分間保持 ③300℃～500℃, 5℃/分で昇温 ④500℃～800℃, 50℃/分で昇温 ⑤800℃～1100℃, 80℃/分で昇温 ⑥1100℃で30分間保持	75
12	①100℃～400℃, 4℃/分で昇温 ②400℃～800℃, 10℃/分で昇温 ③800℃～1000℃, 5℃/分で昇温	97
13	①200℃～600℃, 7℃/分で昇温 ②600℃～800℃, 50℃/分で昇温 ③800℃～1000℃, 120℃/分で昇温 ④1000℃で30分間保持	89
14	①室温～500℃, 8℃/分で昇温 ②500℃～700℃, 10℃/分で昇温 ③700℃～1000℃, 180℃/分で昇温 ④1000℃で10分間保持	112
15	①100℃～400℃, 10℃/分で昇温 ②400℃で10分間保持 ③400℃～800℃, 60℃/分で昇温 ④800℃で120分間保持	120
16	①50℃～400℃, 5℃/分で昇温 ②400℃～800℃, 10℃/分で昇温 ③800℃～700℃, 150℃/分で昇温 ④700℃で30分間保持	135

【0057】(実施例10)樹脂組成物Eを粉砕機で10mm以下に粉砕し、この粉砕物10gをマッフル炉内に設置して、空气中(自然対流)で、難燃剤の分解温度以下から樹脂成分の分解温度以上まで、表9に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解した。加熱後、残渣を取り出し、実施例1と同様な方法で残留炭素分を測定した。結果を表9に示す。

【0058】(実施例11)表10の構成成分からなる組成物を100℃の加熱ロール上で3分間混練し、これを冷却して粉砕した後、トランスファー成形機で175℃で5分間成形して硬化体を得た。得られた硬化体を難燃剤と無機充填材とを含む熱硬化性樹脂組成物Fとする。これを粉砕機で20mm以下に粉砕し、この粉砕物5gを管状炉内の内径30mmの石英管中に設置し、空気を3リットル/分で挿入しながら、難燃剤の分解温度

以下から樹脂成分の分解温度以上まで、表9に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解した。加熱後、残渣を取り出し、回収した無機充填材中の残留炭素分を実施例1と同様な方法で測定した。結果を表9に示す。

【0059】本実施例で使用した樹脂成分の分解温度は、表10に示す樹脂(臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂から臭素を除いた樹脂を含む)、触媒からなる組成物(無機充填材を含まない)を、本実施例に示す硬化方法で硬化させたものの分解温度であり、590℃である。

【0060】また、難燃剤の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂の分解温度は、340℃である。

【0061】

【表10】

樹脂組成 P の構成成分	(重量%)
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	14.5
フェノールノボラック樹脂	7.0
臭素化フェノールノボラック型 エポキシ樹脂 (臭素含量80重量%)	3.0
トリフェニルフォスフィン (触媒)	0.2
三酸化アンチモン (難燃剤)	1.0
アミノプロピルトリエトキシシラン (充填材の表面処理剤)	0.7
カルナバワックス (離型剤)	0.4
カーボンブラック (着色剤)	0.2
溶融シリカ粉 (平均25 μ m)	73.0

【0062】(実施例12) 表11の構成成分からなる組成物を回分式混合機で脱気しながら混合した後、離型処理した金型中に注入して、100℃で1時間加熱し、さらに型から取り出して、150℃で3時間加熱して硬化させた。得られた硬化物を、難燃剤と無機充填材とを含む樹脂組成物Gとする。これを粉砕機で20mm以下になるように粉砕し、この粉砕物10gを実施例1に示す炉で、空気を2リットル/分で挿入しながら、難燃剤の分解温度以下から樹脂成分の分解温度以上まで、表9に示す昇温、加熱条件で加熱し、加熱後、残渣を取り出し、残渣中の残留炭素量を実施例1と同様な方法で測定*

*した。結果を表9に示す。

【0063】本実施例で使用した樹脂成分の分解温度は、表11に示す樹脂(難燃剤から臭素を除いた樹脂を含む)と、硬化剤からなる組成物(無機充填材を含まない)を、本実施例に示す硬化方法で硬化させたものの分解温度であり、550℃である。

【0064】また、難燃剤の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の分解温度は、320℃である。

【0065】

【表11】

樹脂組成物Gの構成成分	(重量%)
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	22.3
アミン硬化剤 (油化シェルエポキシ樹脂 エピキュアーZ)	5.7
臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (臭素含量25重量%)	4.0
結晶質シリカ(平均35 μ m)	68.0

【0066】(実施例13) 樹脂組成物Gを粉砕機で15mm以下に粉砕し、この粉砕物10gを実施例1の炉で、空気を6リットル/分で挿入しながら、難燃剤の分解温度以下から樹脂成分の分解温度以上まで、表9に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後、残渣を取り出し、回収した無機充填材中の残留炭素分を実施例1と同様な方法で測定した。結果を表9に示す。

【0067】(実施例14) 表12に示す構成成分からなる組成物を回分式混合機で脱気しながら混合した後、FRP製の型に注入し、室温で24時間放置した後、6

0℃で3時間加熱し、硬化させた。この硬化体を、難燃剤と無機充填材とを含有する熱硬化性樹脂組成物Hとする。尚、樹脂組成物Hの構成成分である不飽和ポリエステル樹脂は、表5に記載の構成成分からなり、実施例5で使用したものと同一である。

【0068】この樹脂組成物Hを粉砕機で15mm以下まで粉砕し、この粉砕物10gを実施例1の炉で、空気を3リットル/分で挿入しながら、難燃剤の分解温度以下から樹脂成分の分解温度以上まで、表9に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後残渣を取り出して無機充填材を回収し、残渣中の残留炭素

分を実施例1と同様な方法で測定した。結果を表9に示す。

【0069】本実施例で使用した樹脂成分の分解温度は、表12に示す樹脂、硬化剤、触媒からなる組成物（難燃剤、無機充填材を含まない）を、本実施例に示す硬化方法で硬化させたものの分解温度であり、500℃*

*である。

【0070】また、難燃剤の塩素化パラフィンの分解温度は、330℃である。

【0071】

【表12】

樹脂組成物Hの構成成分	(重量%)
不飽和ポリエステル樹脂	34.6
メチルエチルケトンパーオキシド (硬化剤)	0.3
ナフテン酸コバルト (触媒) (コバルト含有量6重量%)	0.1
塩素化パラフィン (塩素70%)	3.0
トリフェニルフォスフェート (触媒)	2.0
アルミナ (平均50μm)	60.0

【0072】（実施例15）樹脂組成物Hを15mm以下に粉砕し、この粉砕物30gをマッフル炉に設置して、空气中（自然対流）で、難燃剤の分解温度以下から樹脂成分の分解温度以上まで、表9に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後残渣を取り出し、実施例1と同様な方法で残留炭素分を測定した。結果を表9に示す。

【0073】（実施例16）表13に示す構成成分からなる組成物を回分式混合機で100℃で混合した後、160℃の加熱プレスで5分間成形して硬化体を得た。この硬化体を、難燃剤と無機充填材とを含有する樹脂組成物Iとする。樹脂組成物Iを粉砕機で20mm以下まで粉砕し、この粉砕物5gを実施例1の炉で、空気を2リ※

※ットル/分で挿入でしながら、難燃剤の分解温度以下から樹脂成分の分解温度以上まで、表9に示す昇温、加熱条件で加熱し、樹脂成分を熱分解させた。加熱後残渣を取り出し、実施例1と同様な方法で残留炭素分を測定した。

【0074】本実施例で使用した樹脂成分の分解温度は、表13に示す樹脂と触媒からなる組成物（難燃剤、無機充填材を含まない）を、本実施例に示す硬化方法で硬化させたものの分解温度であり、500℃である。

【0075】また、難燃剤のデカブロモジフェニルオキシサイドの分解温度は、330℃である。

【0076】

【表13】

樹脂組成物Iの構成成分	(重量%)
フェノール樹脂	44.6
ヘキサメチルテトラミン (触媒)	13.4
ステアリン酸 (難燃剤)	1.0
デカブロモジフェニルオキシサイド	7.0
ガラス繊維 (直径7μm、長さ6mm)	34.0

【0077】次に、難燃剤と無機充填材とを含有する熱硬化性樹脂組成物から無機充填材を回収する際に、実施例9～16に示した樹脂組成物の種類と量、炉の条件、空気量、残渣の分析方法などは変えずに、昇温開始温度、昇温最終温度、または昇温速度など加熱条件のみを、本発明の昇温、加熱条件範囲外である表14に示す条件に変えた場合の比較例を示す。

【0078】（比較例6）実施例9に示すサンプルの種

類と量、炉の条件、空気量、及び残渣の分析方法で、昇温、加熱条件のみを表14に示す条件（加熱開始温度が、樹脂の分解温度以上の高温）にした場合に、得られた残渣中の残留炭素量を表14に示す。

【0079】（比較例7）実施例11に示す条件のうち、昇温、加熱条件のみを表14に示す条件（昇温速度が大）にした場合に、得られた残渣中の残留炭素量を表14に示す。

【0080】（比較例8）実施例12に示す条件のうち、昇温、加熱条件のみを表14に示す条件（加熱開始温度が、樹脂の分解温度以上の高温）にした場合に、得られた残渣中の残留炭素量を表14に示す。

【0081】（比較例9）実施例14に示す条件のうち、昇温、加熱条件のみを表14に示す条件（昇温速度が大）にした場合に、得られた残渣中の残留炭素量を表*

*14に示す。

【0082】（比較例10）実施例16に示す条件のうち、昇温、加熱条件のみを表14に示す条件（加熱開始温度が、樹脂の分解温度以上の高温）にした場合の、得られた残渣中の残留炭素量を表14に示す。

【0083】

【表14】

比較例	昇温、加熱条件(順:①→②)	回収した無機充填材中の 残留炭素 (mg/kg)
6	①1000℃で120分間保持	231
7	①室温～1100℃, 300℃/分で昇温 ②1100℃で150分間保持	213
8	①1000℃で90分間保持	251
9	①室温～1000℃, 210℃/分で昇温 ②1000℃で50分間保持	198
10	①700℃で180分間保持	288

【0084】表9の実施例と表14の比較例に示す結果より、無機充填材と難燃剤を含有する熱硬化性樹脂組成物から、無機充填材を回収する場合においても、本発明の第2の発明による実施例の方が、比較例よりも、熱硬化性樹脂組成物から回収した無機充填材に残留する樹脂成分の分解物である炭素成分を大幅に低減することができ、高純度な無機充填材を回収できることがわかる。

【0085】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、無機充填材または無機充填材と難燃剤を含有する熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分を緩やかに熱分解するため、樹脂や難燃剤の急激な分解とそれに伴う急激な分解ガスの発生が起らず、樹脂成分を完全燃焼させ、回収した無機充填材に残留する樹脂成分の分解物である炭素成分を大幅に低減することができる。高純度な無機充填材を回収でき、有効に再利用することができる。